

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-069526

(43)Date of publication of application : 11.03.1994

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 04-241373 (71)Applicant : RICOH CO LTD

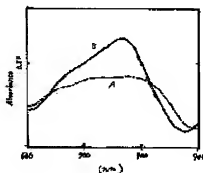
(22)Date of filing : 18.08.1992 (72)Inventor : NAGAI KAZUKIYO
IKUNO HIROSHI
SUZUKI TETSUO
YOSHIKAWA MASAO

(54) ORGANIC PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photovoltaic element with a high conversion characteristics.

CONSTITUTION: (1) In an organic photovoltaic element, a part composed of two continuous layers by an electron-acceptive organic substance layer and by an electron-donative organic substance layer is provided between two electrodes at least one of which is light transmitting. In the organic photovoltaic element, the electron-donative organic substance layer is composed of an aluminum phthalocyanine chloride thin



film formed by a vapor growth method, and the ratio ($\alpha_{780}/\alpha_{710}$) of absorbance at 780nm and 710nm in the light absorption spectrum of the thin film is 0.95 to 1.05. (2) In the organic photovoltaic element, the

electron-donative organic substance layer is an aluminum phthalocyanine chloride thin film which is formed by a vapor growth method, in which the main peak of the Bragg angle (2θ) is a broad peak from 10 to 12° in a thin-film X-ray diffraction diagram ($\text{CuK } \alpha$ rays) and in which the peak layer than its intensity is not provided on the side of a higher angle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-69526

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 31/04

7376-4M

H 0 1 L 31/04

D

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-241373

(22)出願日 平成4年(1992)8月18日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 永井 一清

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 生野 弘

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 鈴木 哲郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

最終頁に続く

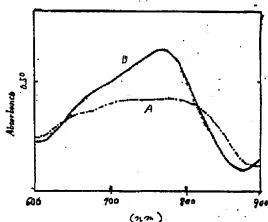
(54)【発明の名称】 有機光起電力素子

(57)【要約】

【目的】 高い変換特性を有する光起電力素子を得る。

【構成】 (1) 少なくとも一方が透光性である2つの電極の間に、電子受容性有機物層、電子供与性有機物層の連続した2つの層からなる部分を有する光起電力素子において、電子供与性有機物層が気相成長法で作製された塩化アルミニウムフタロシアニンの薄膜からなり、該薄膜の光吸収スペクトルにおける780nmと710nmの吸光度の比($\alpha_{780}/\alpha_{710}$)が0.95から1.05であることを特徴とする有機光起電力素子。(2) 電子供与性有機物層が気相成長法で作製され、薄膜X線回析図

(CuK α 線)でBragg角(2 θ)が1.0度から1.2度にかけてのブロードなピークを主ピークとし、それより強度の強いピークを高角側に有しない塩化アルミニウムフタロシアニン薄膜であることを特徴とする有機光起電力素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透光性である2つの電極の間に、電子受容性有機物層、電子供与性有機物層の連続した2つの層からなる部分を有する光起電力素子において、電子供与性有機物層が気相成長法で作製された塩化アルミニウムフタロシアニンの薄膜からなり、該薄膜の光吸収スペクトルにおける780nmと710nmの吸収度の比 (a_{780}/a_{710}) が0.95から1.05であることを特徴とする有機光起電力素子。

【請求項2】 少なくとも一方が透光性である2つの電極の間に、電子受容性有機物層、電子供与性有機物層の連続した2つの層からなる部分を有する光起電力素子において、電子供与性有機物層が気相成長法で作製され、薄膜X線回折図 (CuK α 線) においてBragg角 (2θ) が10度から12度にかけてのブロードなピークを主ピークとし、それより強度の強いピークを高角側に有しない塩化アルミニウムフタロシアニン薄膜であることを特徴とする有機光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光センサー等にも有用な有機光起電力素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機物を能動材料として用いた光起電力素子が多く研究されている。その目的は、単結晶、多結晶、アモルファスのSiでは達成が困難とされている、安価で毒性のない光起電力素子を開発するためである。

【0003】 光起電力素子は、光エネルギーを電気エネルギー (電圧×電流) に変換する素子であるため、変換効率とその主要な評価対象となる。光電流の生成には内部電界の存在が必要であるが、内部電界を生成する方法としていくつかの素子構成が知られている。能動材料として有機物を用いた場合、各々の既知の構成での変換効率のベストデータは以下の通りである。

【0004】 (1) ショットキー接合又はMIS型接合金属/半導体接合で生じる内部電界を利用したものである。有機半導体材料としてメロシアン染料、フタロシアニン顔料等が報告されている。Al/メロシアン/Ag素子に対する78mW/cm²の白色光照射で変換効率0.7% (V_{oc}=1.2V, J_{sc}=1.8mA/cm², f f=0.25) が報告されている (A.K.Choshra, J.Appl.Phys.49, 5982(1978))。このタイプの素子に用いられている有機半導体で変換効率が高いものはp型に限定されている。従って、電極材料もAl, i, n, Mg等の仕事関数が低いものが使用される。これらは容易に酸化される。

【0005】 (2) n型無機半導体/p型有機半導体接合を利用したヘテロpn接合
n型無機半導体/p型有機半導体を接合したときに生じる内部電界を利用したものである。n型材料としてCd

S, ZnO等が用いられる。p型有機半導体材料としてメロシアン染料、フタロシアニン等が報告されている。ITO/電着CdS/塩素化アルミニウムクロムフタロシアニン/Au素子に対する75mW/cm²のAM-2光照射で変換効率0.22% (V_{oc}=0.69V, J_{sc}=0.89mA/cm², f f=0.29) がベストである (A.Hor Appl.Phys.Lett., 42, 15 (1983))。【0006】 (3) 有機/有機ヘテロ接合を利用したものの

電子受容性の有機物と電子供与性の有機物を接合したときに生じる電界を利用したものである。前者の有機物としてマラカイトグリーン、メチルバイオレット、ビリウム等の染料、フラバソロン、ペリレン顔料等の縮合多環芳香族化合物が報告されており、後者の例として、フタロシアニン顔料、メロシアン染料等が報告されている。ITO/耐フタロシアニン/ペリレン顔料/Ag素子に対する75mW/cm²のAM-2光照射で変換効率0.95% (V_{oc}=0.45V, J_{sc}=2.3mA/cm², f f=0.65) が報告されている (C.Tang Appl.Phys.Lett., 48, 183(1986))。この値は有機物を用いた光起電力素子では最高のものである。又、同じ発明者による特公昭62-48711号公報には、本素子構成で別種のペリレン顔料に対して変換効率1% (V_{oc}=0.44V, J_{sc}=3.0mA/cm², f f=0.6) が報告されている。

【0007】 有機物を用いた光起電力素子の変換効率は、無機半導体を用いたものより低い。この要因として最大のものは短絡光電流 (J_{sc}) の低さである。変換効率5%の素子では75mW/cm²の白色光照射に対し、少なくとも10mA/cm²のJ_{sc}が必要である。前述のJ_{sc}はそれよりもはるかに低い。この原因は、量子効率の低さと分光感度波長域の狭さにある。分光感度波長は400nmからなるべく長波長まで広がっていることが望ましいが、従来の例は特定波長域に限定されている例が多い。

【0008】 又、「f」が小さい例が多い。「f」の低さの原因の1つは有機半導体の示す量子効率が、低電界で急激に低下することにあると言われていた。従って、この様な低下を来さないような強い内部電界が生成する構成が「f」の向上に好ましい。更に、生成電荷がエネルギー的な障壁無しにスムーズに電極に到達できる素子構成が「f」を大きくする。これらの達成によりV_{oc}の向上も図られるが、従来はこれらの点で十分な考慮がなされていない例が多かった。更に加えて、報告されている有機光起電力素子では、電極材料の化学的安定性の点でも問題があるものが多い。

【0009】 以上のような観点から前述の従来技術を眺める。

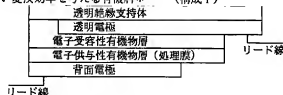
(1) ショットキー接合又はMIS型接合
V_{oc}は大きくとれるが、電極として金属材料が用いられ

ているため、電極の光透過率が低くなる。実際の光透過率は、よくても30%、通常は10%前後である。又、これらの材料は前酸化性に乏しい。従って、この素子形態では高い変換効率と安定した特性を作り出すことは望めない。

(2) 無機半導体/有機半導体ヘテロp-n接合
電荷生成は主として有機層でなされるため、分光感度の制限を受ける。通常、有機層は単一の材料から形成されるが、400nmから例えば800nmまで強い光吸収をもつ有機半導体は現在存在しないからである。従って、この素子構成では光入射電極の光透過率や、電極の安定性の問題はクリアできるが、分光感度領域が狭いため高い変換効率は望めない。

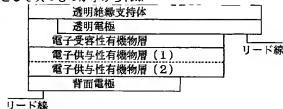
(3) 有機/有機ヘテロp-n接合
上記2種の構成と較べ、現在のところ最も望ましいものである。透明電極からの照射が行き、又、2層の材料で光電荷生成が可能であるため、分光感度も広げることができる。しかしながら、この構成を持ってしても変換効率は実用域にはほど遠い状況である。

【0010】又、本発明類似の技術としてマグネシウムフタロシアニン(MgPc)の溶媒処理膜をCdS/MgPcヘテロ接合を有する光起電力素子へ応用した例が知られている(Thin Solid Films, 106(1983))。しかしながら、変換効率は0.128%と低い。これは無機半導体/有機半導体ヘテロp-n接合型のためである。変換効率を向上させる目下の最善の手段は、(3)で記載した構成を展開しながら、更に有機層の分光感度を広げ、有機層の配向性を制御し、高い変換効率を与える有機層*



ここで、支持体は背面電極側にあってもよい。また、電子受容性層と電子供与性層の順が逆があってもよい。

【0016】更に異なる構成として次のものが挙げられ*



ここで、支持体は背面電極側にあってもよい。又、電子受容性層と電子供与性層が逆があってもよく、その場合は、電子供与性有機層(2)、電子供与性有機層(1)、電子受容性有機層の順となる。

*を探索することであると考えられる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機光起電力素子としては高い変換効率を与える素子を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、少なくとも一方が透光性である2つの電極の間に、電子受容性有機層、電子供与性有機層の連続した2つの層からなる部分を有する光起電力素子において、電子供与性有機層が気相成長法で作製された塩化アルミニウムフタロシアニンの薄膜からなり、該薄膜の光吸収スペクトルにおける780nmと710nmの吸光度の比($\alpha_{780}/\alpha_{710}$)が0.95から1.05であることを特徴とする有機光起電力素子により上記目的を達成できることが判明した。

【0013】又、電子供与性有機物質層を気相成長法で作製し、薄膜X線回折図(CuK α 線)でBragg角(2 θ)が10度から12度にかけてのブロードなピークを主ピークとし、それより強度の強いピークを高角側に有しない塩化アルミニウムフタロシアニン薄膜とすることによっても目的を達成できることが分った。

【0014】以下本発明の重要な構成要素である素子の構成、作製法、使用材料等について説明する。

【0015】本発明に適用される電子受容性層と電子供与性層の整流接合に基づく光起電力素子の構成の例には以下に示すものがある。

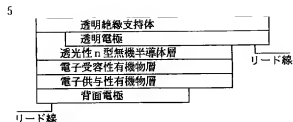
(構成1)

※。

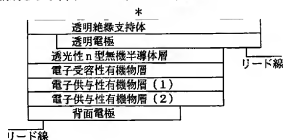
(構成2)

【0017】更に適用される構成として次のものが挙げられる。

(構成3)



【0018】更に適用される構成として下図のものが挙げられる。
* (構成4)



これらの構成は本発明の一部であり、これらの構成に限定されるものではない。

【0019】本発明において使用する透明絶縁支持体としては、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられる。

【0020】本発明において使用する透明電極としては、酸化スズインジウム (ITO)、酸化スズ、酸化インジウム等が用いられる。好ましい厚さは10~1000nmである。

【0021】本発明において使用するn型半導体層としては、硬化亜鉛、3価の金属がドーパされた酸化亜鉛、CdS、酸化チタン、リンをドーパしたアモルファスシリコン等で酸化亜鉛、CdS等が好ましい。厚さは10~1000nmが好ましい。

【0022】本発明において使用する電子供与性有機物層は塩化アルミニウムフタロシアニンであるが、構成例2の様に他の電子供与性有機物を積層する場合に、フタロシアニン系染料 (中心金属がCu, Zn, Co, Ni, Pb, Pt, Fe, Mg等の2価のもの、無金属フタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニン、インジウムクロロフタロシアニン、ガリウムクロロフタロシアニン等のハロゲン原子が配位した3価金属のフタロシアニン、その他バジルフタロシアニン、チタニウムフタロシアニン等の酸素が配位したフタロシアニン)

・インジゴ、チオインジゴ系染料 (Pigment Blue 66, Pigment Violet 19, Pigment Red 122等)、メロシアン化合物、シアン化合物、シアン化合物、スクアリウム化合物等の染料

・有機電子写真感光体で用いられる電荷移動剤 (ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物等)

・電気伝導性有機電荷移動錯体で用いられる電子供与性

化合物 (テトラチオフラベン、テトラフェニルテトラチオフラベン等)

・導電性高分子 (ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等) から選択される。

【0023】これらの層は蒸着、スパインコート、ディッピング、電界重合等での方法で製膜される。この中で、薄膜化、均一化には蒸着が好ましい。塩化アルミニウムフタロシアニンの膜厚は3~100nmが適当である。厚くなるとJscの増大がみられず、又、薄くなるとその層自体の光吸収効率が落ち、Jscが低下する。積層される電子供与性有機物層の適当な膜厚は5~300nmである。

【0024】又、本発明で用いられる背面電極としては、Au, Pt, Ni, Pd, Cu, Cr, Ag等が用いられ、特にAuは安定で好ましい。膜厚は5~200nmが適当である。

【0025】本発明において使用する電子受容性有機物層としては、

ベリレン系染料 Pigment Red (以下 PR) 179, PR190, PR149, PR189, PR123, Pigment Brown 26等
ベリリン系染料 Pigment Orange 43, PR194等
アントラキノン系染料 PR168, PR177, Vat Yellow 4等
フラバンシロン等の含キノン黄色染料

クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、マラカイトグリーン等の染料を挙げることができる。これらは蒸着、スパインコート、ディッピングにて製膜される。薄膜化、均一化には蒸着が好ましい。膜厚は10~300nmが好ましい。

【0026】以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明する。

【0027】[実施例1] よく洗浄したITOガラス (松崎真空製、30Ω/□) 上に基板温度約300℃で、導入ガスとしてアルゴンを用い、DCマグネトロンスパッタ法で、酸化亜鉛を約1300Åの厚さで設け

た。その上に、真空蒸着法で電子受容性物質であるペリレンテトラカルボン酸ビスメチルイミド (P L - M E) を約 400 \AA の厚さで、次いで電子供与性物質である図 1 の光吸収スペクトル A を有する塩化アルミニウムフタロシアニン (A I C I P c) を約 500 \AA の厚さで設けた。その上に金を真空蒸着した。ITO と金がなす面積は 0.25 cm^2 とした。2つの電極に銀ペーストにてリード線を取り付けた。この素子の ITO 側に、 75 mW/cm^2 の白色光を照射しながら、 6 mV/s で掃引される電圧を印加して変換効率を測定したところ、 $V_{oc} = 0.46 \text{ V}$ 、 $J_{sc} = 2.09 \text{ mA/cm}^2$ 、 $ff = 0.41$ となり変換効率 0.52% が得られた。この値は有機光起電力素子としては大きなものである。

【0028】〔比較例 1〕実施例 1 において図 1 の B の光吸収スペクトルを有する A I C I P c 層を用いたこと以外は、すべて同じにして変換効率を測定した。その結果、 $V_{oc} = 0.40 \text{ V}$ 、 $J_{sc} = 1.94 \text{ mA/cm}^2$ 、 $ff = 0.30$ となり変換効率 0.31% が得られた。

【0029】〔実施例 2〕よく洗浄した ITO ガラス (松崎真空製、 $30 \Omega/\square$) 上に基板温度約 300°C で、導入ガスとしてアルゴンを用い、DC マグネトロンスパッタ法で、酸化亜鉛を約 100 nm の厚さで設けた。その上に、真空蒸着法で電子受容性物質であるペリレンテトラカルボン酸ビスメチルイミド (P L - M E) を約 30 nm の厚さで、次いで電子供与性物質である塩化アルミニウムフタロシアニン (A I C I P c) を約 50 nm の*

* 厚さで設けた。得られた A I C I P c 膜の薄膜 X 線回折ピークは 10.5 度にブロードな主ピークがあり、高角側にはほとんどピークは見られなかった。その上に金を真空蒸着した。ITO と金がなす面積は 0.25 cm^2 とした。2つの電極に銀ペーストにてリード線を取り付けた。この素子の ITO 側に、 75 mW/cm^2 の白色光を照射しながら、 6 mV/s で掃引される電圧を印加して変換効率を測定したところ $V_{oc} = 0.46 \text{ V}$ 、 $J_{sc} = 2.3 \text{ mA/cm}^2$ 、 $ff = 0.45$ となり変換効率 0.64% が得られた。この値は有機光起電力素子としては大きなものである。

【0030】〔比較例 2〕薄膜 X 線回折ピークが 2θ 、 7 度に主ピークを有する公知の A I C I P c 蒸着膜を使用した以外は実施例 2 と同様に素子を作成した。変換効率を測定したところ、 $V_{oc} = 0.41 \text{ V}$ 、 $J_{sc} = 1.8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $ff = 0.33$ となり、変換効率 0.32% が得られた。

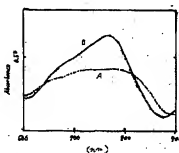
【0031】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、上記構成 1 から 4 のような光起電力素子において高い変換効率を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】塩化アルミニウムフタロシアニンの光吸収スペクトル。図中 A は本発明による、図中 B は比較例による光吸収スペクトルを夫々示す。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 吉川 雅夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内